

УДК 735.29

ИССЛЕДОВАНИЕ МАГНИТНОЙ СТРУКТУРЫ $\text{Ni}_5\text{GeO}_4(\text{VO}_3)_2$ ДЛЯ РАЗЛИЧНЫХ ВАРИАНТОВ УПОРЯДОЧЕНИЯ МАГНИТНЫХ ИОНОВ

Назаренко И.И.,

научный руководитель канд. физ.-мат. наук Софронова С.Н.

Сибирский государственный аэрокосмический университет

им. ак. М.Ф. Решетнева (СибГАУ)¹Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН²

В настоящее время современные магнитные материалы являются очень востребованным продуктом во многих областях науки и техники. Новые соединения создаются каждый год, и в основном это делается для решения определённых задач технологического характера. Так в Институте физике имени Л. В. Киренского СО РАН были выращены кристаллы $\text{Ni}_5\text{Ge}(\text{O}_2\text{VO}_3)_2$.

Они принадлежат к семейству людвигитов. Кристаллы данного семейства обладают очень интересными магнитными свойствами. Характерной особенностью этих соединений является наличие в структуре треугольных или тетраэдрических групп, что может привести к возникновению фрустраций, обусловленных структурными особенностями соединений.

Как правило, большая часть получаемых из новых соединений материалов исследованы недостаточно подробно, однако информация об их структуре чаще всего установлена. Получение данных обо всех физических свойствах прямо из информации о структуре, к сожалению, невозможно, однако, информация о структуре оказывается достаточной для проведения теоретико-группового анализа. На базе теоретико-группового анализа можно из соображений симметрии определить, какие колебания присутствуют в кристалле, найти собственные векторы и построить оператор проектирования. А если в кристалле имеются магнитные атомы, провести анализ возможных магнитных структур [1].

Целью исследования было установление возможной магнитной структуры кристаллов $\text{Ni}_5\text{Ge}(\text{O}_2\text{VO}_3)_2$ методом теоретико-группового анализа.

Для достижения цели были поставлены следующие задачи:

- Ознакомиться с известными данными для кристалла $\text{Ni}_5\text{Ge}(\text{O}_2\text{VO}_3)_2$.
- Осуществить теоретико-групповой анализ магнитной структуры.
- Построить возможную магнитную структуру кристалла для различных вариантов упорядочения магнитных ионов.

Для определения магнитной структуры кристалла необходимо разложить магнитные представления по неприводимым представлениям и для каждого из неприводимых представлений вычислить оператор проектирования, столбцы которого и будут задавать направления магнитных моментов.

Магнитное представление строится по правилу [2]:

$$T_{\alpha\beta}(\vec{k}, h) = H_{\alpha\beta} \delta(k, F_0[k', h])^* \exp\{i\vec{k}[x(k) - hx(k')]\}^* \delta_0,$$

где $\delta_0 = 1$, если $h \in (h_1 \dots h_{24})$ и $\delta_0 = -1$, если $h \in (h_{25} \dots h_{48})$,

δ - символ Кронекера

$x(k)$, $x(k')$ - координаты атомов

h - элемент симметрии

k - волновой вектор

Определить сколько раз неприводимое представление встречается в приводимом можно по формуле:

$$C_s = H^{-1} \sum \chi(\vec{k}, h) \chi^{(s)}(\vec{k}, h)^*, \text{ где } H - \text{порядок группы.}$$

Направление магнитных моментов получаем, умножая оператор проектирования на произвольный вектор, оператор проектирования определяем по правилу:

$$P_{\lambda, (s)}(k) = \frac{fs}{H} \sum_h \tau_{\lambda, (s)}(\vec{k}, h) * T(\vec{k}, h)$$

где fs - разность неприводимого представления.

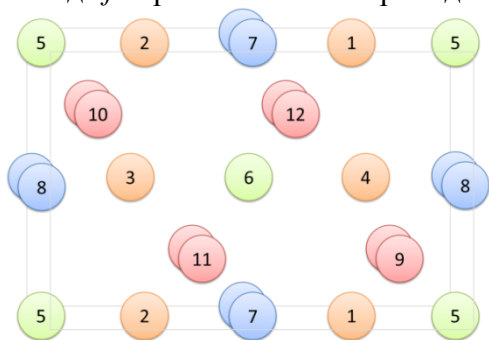


Рисунок 1. Элементарная ячейка кристалла

Кристаллы $\text{Ni}_5\text{Ge}(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$ относятся к пространственной группе Pbam (No. 55). Элементарная ячейка содержит 10 магнитных атомов, которые расположены в симметричных позициях 4g, 4h, 2b, 2c. Интересной особенностью данного соединения является то, что ионы никеля (ион с магнитным моментом) и германия (немагнитный ион) занимают симметричную позицию 4g (положения 9–12) с вероятностью 50 % каждый, соответственно магнитные ионы распределены по 12 положениям в элементарной

ячейке, изображённой на Рисунок 1. Элементарная ячейка кристалла Таким образом, данная особенность может привести к необычным магнитным свойствам исследуемого соединения.

Пространственная группа Pbam, No. 55, содержит 8 элементов симметрии, представленных винтовыми осями – $h_2 + (\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0)$, $h_3 + (\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0)$, $h_4 + (0 0 0)$, плоскостями скользящего отражения – $h_{26} + (\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2})$, $h_{27} + (\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2})$, $h_{28} + (0 0 \frac{1}{2})$ и инверсией $h_{25} + (0 0 \frac{1}{2})$ [4, 282–283]. Для каждого элемента симметрии было построено магнитное представление для различных точек зоны Бриллюэна. Затем для магнитных представлений вычислено разложение приводимых представлений по неприводимым представлениям. Проведен анализ возможных магнитных структур для $k_{19}=0$.

Разложения по неприводимым представлениям для $k_{19}=0$:

$$T(k_{19}=0) = 4\tau_1 + 4\tau_2 + 2\tau_3 + 8\tau_4 + 2\tau_5 + 8\tau_6 + 4\tau_7 + 4\tau_8$$

В результате выполнения анализа возможных магнитных структур были получены следующие данные, приведённые в Таблица .

В рассматриваемом случае в позиции 4g все ионы магнитные – Ni, данное усреднение даёт общую картину магнитной структуры во всём кристалле.

Так, неприводимое представление τ_1 , τ_7 даёт АФМ (антиферромагнитную) структуру вдоль осей X и Y; τ_2 , τ_3 , τ_5 – АФМ вдоль Z; τ_4 – ФМ (ферромагнитная) структура вдоль X и АФМ вдоль Y; τ_6 – АФМ вдоль X и ФМ вдоль Y; τ_8 – ФМ вдоль Z [3].

Таблица 1

НАПРАВЛЕНИЯ МАГНИТНЫХ МОМЕНТОВ ДЛЯ СЛУЧАЯ ПОЛНОГО ЗАПОЛНЕНИЯ ПОЗИЦИИ 4g ИОНАМИ Ni

Ион	Неприводимые представления τ										Поз.
	1	2	3	4	5	6	7	8			
1	+x +y 0	0 0 +z	0 0 +z	+x +y 0	0 0 +z	+x +y 0	+x +y 0	0 0 +z	4h		
2	-x -y 0	0 0 +z	0 0 -z	+x +y 0	0 0 -z	+x +y 0	-x -y 0	0 0 +z			
3	-x +y 0	0 0 -z	0 0 +z	+x -y 0	0 0 -z	-x +y 0	+x -y 0	0 0 +z			
4	+x -y 0	0 0 -z	0 0 -z	+x -y 0	0 0 +z	-x +y 0	-x +y 0	0 0 +z			
5	0 0 0	0 0 +z	0 0 0	+x + 0	0 0 0	+x +y 0	0 0 0	0 0 +z	2b		
6	0 0 0	0 0 -z	0 0 0	+x -y 0	0 0 0	-x +y 0	0 0 0	0 0 +z			
7	0 0 0	0 0 +z	0 0 0	+x +y 0	0 0 0	+x +y 0	0 0 0	0 0 +z	2c		
8	0 0 0	0 0 -z	0 0 0	+x -y 0	0 0 0	-x +y 0	0 0 0	0 0 +z			
9	+x +y 0	0 0 +z	0 0 +z	+x +y 0	0 0 +z	+x +y 0	+x +y 0	0 0 +z	4g		
10	-x -y 0	0 0 +z	0 0 -z	+x +y 0	0 0 -z	+x +y 0	-x -y 0	0 0 +z			
11	-x +y 0	0 0 -z	0 0 +z	+x -y 0	0 0 -z	-x +y 0	+x -y 0	0 0 +z			
12	+x -y 0	0 0 -z	0 0 -z	+x -y 0	0 0 +z	-x +y 0	-x +y 0	0 0 +z			

Так как кристаллическая структура представляет собой твёрдый раствор, где равновероятно располагаются магнитные и немагнитные ионы, было выполнен теоретико-

групповой анализ для различных случаев упорядочения. Если ионы 9, 12 являются магнитными (Ni), а 10 и 11 – немагнитными (Ge) (Рисунок 2). Происходит понижение симметрии [4, 17–41] до группы $P2_1am$, № 26, обладающей следующими элементами симметрии: винтовая ось $h_4 + (0\ 0\ \frac{1}{2})$ и 2 плоскости скользящего отражения в плоскостях X и Y – $h_{26} + (0\ 0\ 0)$, $h_{27} + (0\ 0\ \frac{1}{2})$ [4, 220–221].

Рисунок 2. Упорядочение магнитных ионов в позиции 4g группы № 55.

Для данного случая было получено разложение по неприводимым представлениям для волнового вектора k_{19} : $T(k_{19}=0) = 5\tau_1 + 10\tau_2 + 5\tau_3 + 10\tau_4$. В Таблица приведены направления магнитных моментов для данного варианта упорядочения. Здесь мы можем видеть ФМ вдоль оси X структуру, соответствующую неприводимому представлению τ_3 ; АФМ вдоль X – τ_1 ; АФМ вдоль Y и ФМ вдоль Z – τ_2 и ФМ вдоль Y и АФМ вдоль Z – τ_4 .

Если в качестве магнитных ионов оставить атомы 9 и 10, то пространственная группа симметрии понижается до $P112/m$, № 10. На Рисунок 3. Ионы 9 и 10 – Ni (Позиция 4g в группе No. 55). приведено соответствующее упорядочение (магнитные ионы выделены розовым цветом).

Группе $P112/m$, № 10, соответствуют 4 элемента симметрии: единичный элемент - h_1 , поворот на 180° по Y – $h_3 + (0\ 0\ 0)$, инверсия – $h_{25} + (0\ 0\ 0)$ и отражение в плоскости Y – $h_{27} + (0\ 0\ 0)$ [4, 160-163].

Было получено следующее разложение по неприводимым представлениям

$$T(k=0) = 7\tau_1 + 6\tau_2 + 14\tau_3 + 3\tau_4$$

И возможные магнитные структуры в Таблица . В ней представлены следующие возможные магнитные структуры: τ_1 – ФМ вдоль Z; τ_2 – АФМ вдоль X и Y; τ_3 – ФМ вдоль X и Y и τ_4 – АФМ вдоль Z.

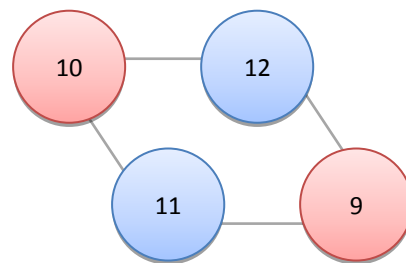


Рисунок 3. Ионы 9 и 10 – Ni (Позиция 4g в группе No. 55).

Таблица 2

ВОЗМОЖНЫЕ МАГНИТНЫЕ СТРУКТУРЫ ДЛЯ ИОНОВ 9, 12 – Ni В ПОЗИЦИИ 4g

Неприводимые представления τ	Ионы									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	12
1	$\begin{smallmatrix} + \\ x \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} 0 \\ 0 \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} 0 \\ 0 \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} - \\ x \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} 0 \\ 0 \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} 0 \\ 0 \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} + \\ x \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} 0 \\ 0 \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} 0 \\ 0 \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} - \\ x \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} 0 \\ 0 \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} 0 \\ 0 \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} + \\ x \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} 0 \\ 0 \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} 0 \\ 0 \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} - \\ x \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} 0 \\ 0 \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} 0 \\ 0 \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} + \\ x \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} 0 \\ 0 \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} 0 \\ 0 \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} - \\ x \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} 0 \\ 0 \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} 0 \\ 0 \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} + \\ x \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} 0 \\ 0 \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} 0 \\ 0 \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} - \\ x \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} 0 \\ 0 \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} 0 \\ 0 \end{smallmatrix}$
2	$\begin{smallmatrix} + \\ 0 \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} + \\ y \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} - \\ z \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} - \\ 0 \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} + \\ y \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} + \\ z \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} + \\ 0 \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} + \\ y \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} - \\ z \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} - \\ 0 \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} + \\ y \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} + \\ z \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} + \\ 0 \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} + \\ y \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} - \\ z \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} - \\ 0 \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} + \\ y \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} + \\ z \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} + \\ 0 \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} + \\ y \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} - \\ z \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} - \\ 0 \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} + \\ y \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} + \\ z \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} + \\ 0 \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} + \\ y \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} - \\ z \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} - \\ 0 \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} + \\ y \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} + \\ z \end{smallmatrix}$
3	$\begin{smallmatrix} + \\ x \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} 0 \\ 0 \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} 0 \\ 0 \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} + \\ x \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} 0 \\ 0 \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} 0 \\ 0 \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} + \\ x \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} 0 \\ 0 \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} 0 \\ 0 \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} + \\ x \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} 0 \\ 0 \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} 0 \\ 0 \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} + \\ x \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} 0 \\ 0 \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} 0 \\ 0 \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} + \\ x \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} 0 \\ 0 \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} 0 \\ 0 \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} + \\ x \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} 0 \\ 0 \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} 0 \\ 0 \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} + \\ x \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} 0 \\ 0 \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} 0 \\ 0 \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} + \\ x \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} 0 \\ 0 \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} 0 \\ 0 \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} + \\ x \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} 0 \\ 0 \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} 0 \\ 0 \end{smallmatrix}$
4	$\begin{smallmatrix} + \\ 0 \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} + \\ y \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} + \\ z \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} + \\ 0 \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} + \\ y \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} - \\ z \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} + \\ 0 \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} + \\ y \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} + \\ z \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} + \\ 0 \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} + \\ y \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} - \\ z \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} + \\ 0 \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} + \\ y \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} + \\ z \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} + \\ 0 \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} + \\ y \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} - \\ z \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} + \\ 0 \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} + \\ y \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} + \\ z \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} + \\ 0 \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} + \\ y \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} - \\ z \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} + \\ 0 \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} + \\ y \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} + \\ z \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} + \\ 0 \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} + \\ y \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} - \\ z \end{smallmatrix}$
Позиции	2b1		2b2		2b3		2a1		2a2	

Когда магнитные ионы Ni занимают положения 9 и 11, получаем понижение симметрии до пространственной группы $Pb2_1m$, 26, обладающую такими же элементами симметрии, что в случае магнитных ионов в положениях 9, 12, однако, сейчас ось второго порядка располагается вдоль оси Y.

Для данного варианта упорядочения так же было получено разложение по неприводимым представлениям для $k=0$:

$$T(k=0) = 10\tau_1 + 5\tau_2 + 10\tau_3 + 5\tau_4.$$

Таблица 3

ВОЗМОЖНЫЕ МАГНИТНЫЕ СТРУКТУРЫ ДЛЯ ИОНОВ 9, 10 – Ni В ПОЗИЦИИ 4g

Неприводимые представления τ	Ионы									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	z	z	z	z	z	z	z	z	z	z
	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
2	+	+	-	-	+	+	-	-	+	+
	y	0	x	y	0	x	y	0	x	y
	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
3	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
	y	0	x	y	0	x	y	0	x	y
	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
4	+	-	+	-	+	+	+	+	+	-
	0	z	0	0	z	0	0	z	0	0
	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Позиции	2n1		2n2		1b	1h	1d	1c	2m	

Как видно из Рисунок 4. Ионы 9 и 11 – Ni (Позиция 4g в группе No. 55) и Таблица магнитных структур, наблюдается некоторая схожесть со структурами и расположением ионов в позиции 4g группы № 55 в случае магнитных ионов 9 и 12, причём сейчас магнитные моменты ионов направлены вдоль осей отличных от случая с Ni в положениях 9, 12.

В результате для τ_1 имеем АФМ структуру вдоль оси Z, для τ_2 – АФМ вдоль X и ФМ вдоль Y, для τ_3 – ФМ вдоль Z и для τ_4 – ФМ вдоль X и АФМ вдоль Y.

Таблица 4

ВОЗМОЖНЫЕ МАГНИТНЫЕ СТРУКТУРЫ ДЛЯ ИОНОВ 9, 11 – Ni В ПОЗИЦИИ 4g

Неприводимые представления τ	Ионы									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	11
1	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-
	z	0	0	z	0	0	z	0	0	z
	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
2	+	+	-	+	+	+	-	+	+	-
	0	x	y	0	x	y	0	x	y	0
	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
3	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
	z	0	0	z	0	0	z	0	0	z
	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

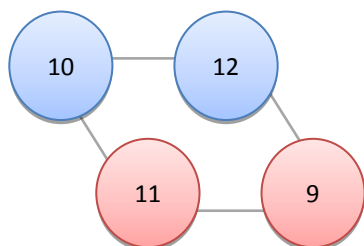


Рисунок 4. Ионы 9 и 11 – Ni
(Позиция 4g в группе No. 55)

4	$\begin{matrix} + & + \\ 0 & x & y \end{matrix}$	$\begin{matrix} + & - \\ 0 & x & y \end{matrix}$	$\begin{matrix} + & + \\ 0 & x & y \end{matrix}$	$\begin{matrix} + & - \\ 0 & x & y \end{matrix}$	$\begin{matrix} + & + \\ 0 & x & y \end{matrix}$	$\begin{matrix} + & - \\ 0 & x & y \end{matrix}$	$\begin{matrix} + & + \\ 0 & x & y \end{matrix}$	$\begin{matrix} + & - \\ 0 & x & y \end{matrix}$	$\begin{matrix} + & + \\ 0 & x & y \end{matrix}$	$\begin{matrix} + & - \\ 0 & x & y \end{matrix}$
Позиции	$2n1$		$2n2$		$1b$	$1h$	$1d$	$1c$	$2m$	

В ходе проделанного исследования были изучены известные сведения о кристаллах $\text{Ni}_5\text{Ge}(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$; осуществлён теоретико-групповой анализ магнитной структуры; построены возможные магнитные структуры кристалла для различных вариантов упорядочения магнитных ионов.

Библиографические ссылки

1. О. В. Ковалёв, «Неприводимые представления пространственных групп», Киев, 1961.
2. Ю. А. Изюмов, В. Е. Найш, Р. П. Озеров, «Нейтроннография магнетиков», - М. «Атомиздат» 1981.
3. Сборник тезисов, материалы Восемнадцатой Всероссийской научной конференции студентов-физиков и молодых ученых (ВНКСФ-18, Красноярск): материалы конференции, тезисы докладов: В 1 т.Т.1 – Красноярск: издательство АСФ Россия, 2012. – 309 с.
4. International Tables for Crystallography (2006). Vol. A, Space group 55.